

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 997 523 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(51) Int Cl.7: **C11D 3/36**, D06L 3/02,  
C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: **99121341.4**

(22) Anmeldetag: **26.10.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **27.10.1998 DE 19849379**

(71) Anmelder: **CHT R. BEITLICH GmbH  
72072 Tübingen (DE)**

(72) Erfinder: **Bachus, Herbert, Dr.  
72379 Hechingen (DE)**

(74) Vertreter:  
**Jönsson, Hans-Peter, Dr.Dipl.-Chem. et al  
Patentanwälte  
von Kreisler Selting Werner,  
Bahnhofsvorplatz 1 (Deichmannhaus am Dom)  
50667 Köln (DE)**

(54) **Wässrige Lösungen von Phosphonsäuren**

(57) Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Lösungen von Phosphonsäuren und/oder deren Salzen sowie insbesondere deren Verwendung als Komplex-

bildner zur Behandlung von cellulosehaltigen Fasermaterialien, die in Entmineralisierungsprozessen und zur Stabilisierung von peroxidhaltigen Bleichlösungen eingesetzt werden können.

**EP 0 997 523 A1**



**Beschreibung**

**[0001]** Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Lösungen von Phosphonsäuren und/oder deren Salzen sowie insbesondere deren Verwendung als Komplexbildner zur Behandlung von cellulosehaltigen Fasermaterialien, die in Ent-

mineralisierungsprozessen und zur Stabilisierung von peroxidhaltigen Bleichlösungen eingesetzt werden.

**[0002]** Bei der Veredlung von cellulosischem Fasermaterial werden Komplexbildner eingesetzt, die störende Metall-

ionen während einer Behandlung entfernen oder so maskieren, daß die Beeinträchtigung des Prozesses während der Behandlung verringert wird.

**[0003]** Stand der Technik ist der Einsatz von Komplexbildnern in Entmineralisierungsstufen bei der Vorbehandlung von Baumwolle oder Zellstoffen, die später meist mit Peroxid gebleicht werden sollen. Eingesetzt werden hierzu Aminocarbonsäuren wie NTA, EDTA, DTPA und die analogen Phosphonsäuren ATMP, EDTMP und DTPMP. Für den besonders umweltentlastenden TCF-Zellstoff (total chlorine free) werden große Mengen EDTA oder DTPA in Komplexbildnerstufen vor nachfolgenden Peroxidbleichen benötigt - siehe Pulp bleaching von C.W. Dence und D. W. Reeve, Tappi Press, Atlanta 1996, S. 424-426.

**[0004]** In Peroxidbleichstufen selbst werden Komplexbildner ebenfalls eingesetzt, wobei in textilen Bleichprozessen vorwiegend DTPMP und in der Bleiche von nicht aufgeschlossenen Holzstoffen DTPA verwendet wird (ebd., S. 426-428). Die beschriebenen Einsatzkonzentration betragen 0,1 - 0,2 Gew.-%, bezogen auf den jeweiligen wasserfreien Komplexbildner.

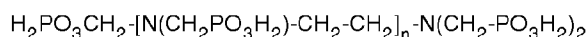
**[0005]** In Bleichen von Kraftzellstoffen ist es heute industriell unüblich, überhaupt Komplexbildner direkt in der Peroxidstufe einzusetzen, da die Kosten-/Nutzenrelation negativ eingeschätzt wird. Die Instabilität von Wasserstoffperoxid soll bei hohen Temperaturen eine Bleiche nicht sinnvoll erscheinen lassen. Etwa 20% Restperoxid werden in einer Bleichstufe als günstig angesehen, ebd., S. 419. Weitere Entwicklungen werden bei der Stabilisierung von Peroxid als nötig erachtet, ebd., S. 414. Süß, Nimmerfro und Kronis beschreiben in "The naked truth on hot peroxide bleaching", Pulp and Paper Canada, 99:4 (1998) S. 63-66, daß nach einer Stunde bei 110°C nur noch 1,5% Restperoxid vorhanden sind; 98,5% Peroxid waren bereits zerfallen. Selbst nach 1 Stunde bei 90°C wurden nur noch 6,5% Restperoxid gemessen. Daraus wird abgeleitet, daß Temperaturen von 75 - 85°C in Peroxidstufen zu bevorzugen sind. Komplexbildner zur Stabilisierung wurden nicht eingesetzt.

**[0006]** Aus ökologischer Sicht werden Aminocarbonsäuren ungünstig beurteilt. Mit Ausnahme der technisch wenig wirksamen NTA sind EDTA und DTPA nicht biologisch abbaubar und werden in Kläranlagen auch nicht durch Adsorption eliminiert. Da alle Aminocarbonsäuren im Verdacht stehen, toxische Schwermetalle zu remobilisieren - SCHÖBERL und HUBER, Tenside Surfactants Detergents 25 2 (1988) 105-106- werden sie in Oberflächengewässern, die zur Trinkwassergewinnung verwendet werden, kontrolliert. Höchstmengenbeschränkungen für NTA in Haushaltswaschmitteln bis zu restriktiven Verboten jeglichen Einsatzes von EDTA oder DTPA greifen bereits heute bei Textilveredlung, Holz- und Zellstoffindustrie je nach nationalen und regionalen Gesetzen und Verordnungen.

**[0007]** Phosphonate, die bei der Gefahr der Remobilisierung von Schwermetallen besser beurteilt werden, siehe GLEDHILL und FEIJTEL, The Handbook of Environmental Chemistry, Vol 3, Part F, S. 261-285 (1992), werden auch als nicht unbedenklich eingestuft, da sie ebenfalls nicht biologisch abbaubar und nach OECD 302B Untersuchungen nur unzureichend durch Adsorption eliminierbar sind. Da Phosphorgehalte im Abwasser, ob Textilbetrieb oder Zellstoffwerk, strengen Limits unterliegen können, ist jede Verbesserung dieser Eliminationsdaten von großem Interesse.

**[0008]** In DE 195 28 843 A1 werden Mischungen von Phosphonsäuren und Hydroxycarbonsäuren beschrieben, die bessere Eigenschaften als reine Phosphonsäuren in der Zellstoffbleiche aufweisen sollen, allerdings betragen die nötigen Einsatzkonzentrationen dieser Mischungen bis zu 0,5 Gew.-% Wirksubstanz und entsprechend mehr eines flüssigen Produktes. Aus wirtschaftlichen Gründen wären jedoch Einsatzmengen von maximal 0,1% eines flüssigen Produktes wünschenswert.

**[0009]** EP 0 125 766 A1 beschreibt Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I



mit  $n = 1$  bis 5 und insbesondere 2 (Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, DTPMP) und dessen ( $n = 2$ ) lagerstabile flüssige Einstellung durch partielle Neutralisation der metastabilen freien Säure aus der Synthese.  $n$  beschreibt hier die Zahl der Ethylengruppen. Produkte mit  $n=0$  (ATMP),  $n=1$  (EDTMP) und  $n=2$  (DTPMP) werden als Chemikalie kommerziell vertrieben.

**[0010]** US-A-3.738.937 beschreibt Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I, deren Charakteristik die Anwesenheit wenigstens einer Hexylengruppe ist. Es wird unter anderem mit Vergleichsversuchen dokumentiert, daß andere Phosphonsäuren keine oberflächenaktive Eigenschaften haben und nicht zu Korrosionsschutzzwecken geeignet sind. Auch wird das Löslichkeitsverhalten anderer Phosphonsäuren kritisiert.

**[0011]** In einer Broschüre von Albright & Wilson, "Briquest Phosphonates", ist auf Seite 11 mit Briquest® 8106 eine



Pentaethylenhexamin-octakis(methylenphosphonsäure) als 25 Gew.-%ige neutralisierter Typ erwähnt [PPPMP(5)], der jedoch keine weiteren Eigenschaften zugewiesen werden. Vielmehr wird in derselben Broschüre auf S. 18 darauf hingewiesen, daß in der textilen Bleiche und in der Bleiche von Holzstoffen DTPMP die effektivste Phosphonsäure darstellt.

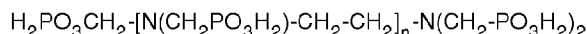
**[0012]** Daneben besitzen 25 Gew.-%ige Lösungen von Phosphonsäuren für technische Einsatzzwecke den Nachteil, daß aus wirtschaftlichen Gründen höhere Konzentrationen des Wirkstoffanteils, bezogen auf freie Säure, zu bevorzugen sind. Bei Synthesebedingungen, wobei neben dem Amin die stöchiometrischen Mengen an phosphoriger Säure, Formalinlösung mit 37 Gew.-%igem Formaldehydgehalt und 30 bis 36 Gew.-%iger Salzsäure durchgeführt werden, ergeben sich freie Phosphonsäuren mit 45 bis 55 Gew.-% Wirkstoffgehalt, je nachdem, ob nach Ende der Reaktionsführung zur Reduktion des Chlorid- und Formaldehydgehaltes sowie zur besseren Umsetzungsgrad noch destilliert wird.

**[0013]** Während eine DTPMP in diesem Zustand belassen eine metastabile Lösung darstellt, die Wochen oder gar Monate stabil bleiben kann, fällt das nächste Homologe, TTHMP, bereits beim Abkühlen aus.

**[0014]** Aufgabe der Erfindung ist es, wäßrige Lösungen von Phosphonsäuren und/oder deren Salze herzustellen, die bei einem Wirkstoffgehalt von wenigstens 25 Gew.-%, bezogen auf freie Phosphonsäure oder den Komplexbildneranteil wenigstens 6 Monate bei Raumtemperatur lagerstabile Flüssigkeiten darstellen. Darüber hinaus ist die Aufgabe der Erfindung die Bereitstellung eines neuen, wirksamen und umweltentlastenden Verfahrens zur Entmineralisierung von Cellulose enthaltendem Fasermaterial sowie zur Stabilisierung von wasserstoffperoxidhaltigen Bleichlösungen für native textile Fasermaterialien und Kraftzellstoffen.

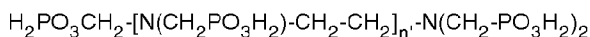
**[0015]** Überraschenderweise gelang die Lösung der gestellten Aufgabe durch Verwendung von höhermolekularen Phosphonsäuren. Der Syntheseweg ist analog dem Stand der Technik für Aminophosphonsäuren.

**[0016]** Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ist eine wäßrige Lösung, enthaltend Salze von Phosphonsäuren PPPMP(n) der allgemeinen Formel I



mit  $n = 3, 4$  und/oder  $5$  mit einem Wirkstoffgehalt, bezogen auf freie Phosphonsäure von wenigstens 25 Gew.-%, erhältlich durch partielle Neutralisation wenigstens einer Phosphonsäuregruppe pro Molekül.

**[0017]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einer wäßrigen Lösung, enthaltend Gemische von freien Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I oder der allgemeinen Formel II



mit einem Wirkstoffgehalt, bezogen auf freie Phosphonsäure von wenigstens 25 Gew.-%, mit  $n$  und  $n' = 1, 2, 3, 4$  und/oder  $5$  umfassend wenigstens zwei Phosphonsäuren der Formel I mit  $n \neq n'$  mit einem Wirkstoffgehalt, bezogen auf den Komplexbildneranteil von wenigstens 25 Gew.-%.

**[0018]** Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bereits eine Teilneutralisation diese Kristallisation vollständig inhibiert. Dadurch wird es möglich, lagerstabile wäßrige Lösungen von PPPMP( $n > 2$ ) herzustellen, die einen Wirkstoffgehalt beispielsweise von 30 bis 50 Gew.-% besitzen.

**[0019]** Eine alternative Möglichkeit der Stabilisierung wurde überraschenderweise durch ein Gemisch der freien Säuren, beispielsweise TTHMP mit DTPMP zur Verfügung gestellt. Eine Mischung aus TTHMP (45 Gew.-%ige freie Säure, hergestellt nach Beispiel 1 ohne Neutralisation mit DTPMP (45 Gew.-%ige freie Säure, entsprechend hergestellt) ist bei Mischungsanteilen 5:5, 4:6, 3:7 und 2:8 ohne weitere Zusätze sowohl bei 25°C als auch 3°C auch nach 6 Monaten noch lagerstabil.

**[0020]** Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wäßrige Lösungen der genannten Phosphonsäuren oder deren Salze der allgemeinen Formel I bei denen  $n = 3$  oder  $4$  ist. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es möglich, beispielsweise wäßrige Lösungen der genannten Phosphonsäure und/oder deren Salze mit einem Wirkstoffgehalt von wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% mit der gewünschten Lagerstabilität herzustellen.

**[0021]** Wenn die genannten teilneutralisierten oder freien Phosphonsäuren als Komplexbildner eingesetzt werden, ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, diese in einer Menge von 0,002 bis 0,20 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf Wirksubstanz freier Säuren und die trockene Faserstoffmenge einzusetzen.

**[0022]** In den erfindungsgemäßen Peroxidbleichen wird für den Fall, daß Wasserstoffperoxid als Peroxid-Verwendung eingesetzt, dieses vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die trockene Faserstoffmenge eingesetzt.

**[0023]** Besonders bevorzugt wird die Bleiche bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 14, insbesondere im Bereich



von 9 bis 13 durchgeführt. Die Temperatur kann dabei beispielsweise im Bereich von 20 bis 140 °C, insbesondere 70 bis 120 °C eingestellt werden. Gegebenenfalls ist es auch möglich, der Suspension Magnesiumsalze zuzugeben, wobei die Menge an Magnesium um bis zu 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-% erhöht wird. Auch ist die Anwesenheit von Peroxidaktivatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet.

**[0024]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung der obengenannten wäßrigen Lösungen zur Entmineralisierung von cellulosischem Fasermaterial, wobei als Komplexbildner Aminophosphonsäuren mit wenigstens 6 Phosphonatgruppen eingesetzt werden. In gleicher Weise ist es jedoch auch möglich, die Entmineralisierung von cellulosischem Fasermaterial direkt mit den genannten Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I und/oder II als Komplexbildner einzusetzen.

**[0025]** Wenn im Sinne der vorliegenden Erfindung davon die Rede ist, Salze der Phosphonsäure der allgemeinen Formel I einzusetzen, so ist darunter zu verstehen, daß vorzugsweise wenigstens ein Wasserstoffatom der Phosphonsäure durch ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminion ersetzt ist. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den wäßrigen Lösungen um solche der Triethylentetraminhexa(methylenphosphonsäure). Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es möglich, die genannten Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I und/oder II auch in Kombination mit weiteren Komplexbildnern einzusetzen. Bei den Gemischen von freien, d. h. nicht neutralisierten Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I ist es besonders bevorzugt, Gemische aus Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) und Triethylentetraminhexa(methylenphosphonsäure) einzusetzen. Besonders bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Diethylendiaminpentamethylenphosphonsäure zu Triethylentetraminhexa(methylenphosphonsäure) 1 zu 1 bis 5 zu 1.

#### Ausführungsbeispiele:

##### Beispiel 1:

##### Herstellung einer TTHMP mit 32% Gehalt an Wirksubstanz:

**[0026]** In eine Lösung von 1 mol Triethylentetramin (146,2 g), 4 mol Salzsäure 32 Gew.-% (443,8 g) und 6 mol phosphoriger Säure kristallin 99 Gew.-%ig (497,0 g) wurden unter Rückfluß 6 mol Formaldehyd 37 Gew.-% (487,0 g) innerhalb 30 Minuten zugegeben und weitere 3 Stunden unter Rückfluß gehalten. Während des Abkühlens wurde mit Natronlauge 50 Gew.-% (616,2g) bei einer Temperatur zwischen 60 und 80°C auf pH 3 teilneutralisiert. Die Lagerstabilität dieser teilneutralisierten TTHMP betrug bei 25°C oder 3°C mehr als ein Jahr.

**[0027]** Das Endprodukt enthielt 32 Gew.-% TTHMP. Dieser Wert wird üblicherweise auf das eingesetzte Amin bezogen, da technischen Aminopolyphosphonate beginnend mit der ATMP aus Mischungen bestehen, die neben der höchstphosphonomethylierten und namensgebenden Komponente auch geringer phosphonomethylierte Homologe sowie weitere Nebenprodukte enthalten.

**[0028]** Die Elimination der TTHMP betrug nach OECD 302 B 40%. Eine nach gleichem Verfahren hergestellte DTPMP erreicht nur einen Wert von 15%.

**[0029]** Höhere Homologe sind mit dem gleichen Verfahren herstellbar. Als Amine kommen besonders jene in Betracht, die technisch in großen Mengen verfügbar sind, z.B. Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, aber auch Polyethylenimine mit Gewichtsmittelwerten bis 50000.

##### Beispiel 2:

##### Entmineralisierung von Zellstoffen

**[0030]** Bedingungen: 70°C, 30 min, 1,5 Gew.-% Stoffdichte, pH-Wert mit Schwefelsäure eingestellt. Die Komplexbildner wurden auf jeweils 30 Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf freie Säure, eingestellt. Einsatzmenge jeweils 0,1 Gew.-% bezogen auf ofentrockenen Sulfitzellstoff mit 5 ppm Mangangehalt.

Tabelle 1:

Mangan [ppm]	pH 5	pH 7
EDTA	0,8	0,7
DTPA	0,8	0,8
HEDP	3,0	3,0
MEADP	5,3	2,7
ATMP	3,7	2,4



Tabelle 1: (fortgesetzt)

Mangan [ppm]	pH 5	pH 7
EDTMP	2,9	3,1
DTPMP	3,3	3,5
TTHMP*	1,2	2,1

\* Erfindungsgemäßes Beispiel

HEDP: 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure

MEADP: Monoethanolaminbis(methylenphosphonsäure)

**[0031]** Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Effekte der Aminocarbonsäuren EDTA und DTPA nicht ganz erreichbar sind, jedoch insbesondere bei pH 5 TTHMP wesentlich bessere Ergebnisse als übliche Phosphonsäuren aufweist.

Beispiel 3:Bleiche von Zellstoffen

**[0032]** Bedingungen: 110°C (Thermostattemperatur Hanau Linitest™, 90 min, 10 Gew.-% Stoffdichte, 1,0 Gew.-% NaOH, 0,1 Gew.-% Magnesiumsulfat, 1,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Komplexbildner wurden auf jeweils 30 Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf freie Säure, eingestellt. Einsatzmenge 0,05 Gew.-%, bezogen auf ofentrockenen Kraftzellstoff (430 ppm Ca, 160 ppm Mg, < 1 ppm Mn), Kappazahl 1,9, Weißgrad [%ISO] 84,8.

Tabelle 2:

	Ohne Zusatz	DTPA	M1*	EDTMP	DTPMP	TTHMP***
Weißgrad [% ISO]	88,5	88,5	90,6	88,4	91,4	92,0
Restperoxid [%]**	0,4	1,2	5,9	21,3	21,0	34,4

\*M1 : Mischung 1 gemäß DE 195 28 843 A1;

\*\*Restperoxid bezogen auf Einsatzkonzentration;

\*\*\* erfindungsgemäßes Beispiel

**[0033]** Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die TTHMP im Weißgrad und bei der Stabilisierung von Peroxid bessere Ergebnisse als übliche Phosphonsäuren aufweist.

Beispiel 4:Einsparung von Wasserstoffperoxid

**[0034]** Bedingungen: Mathis-Labomat™, 100°C (Innentemperaturmessung), 90 min, 10 Gew.-% Stoffdichte, 1,0 Gew.-% NaOH, 1,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Die Komplexbildner wurden auf jeweils 30 Gew.-% Wirksubstanz, bezogen auf freie Säure, eingestellt. Einsatzmenge 0,05 Gew.-% bezogen auf ofentrockenen Kraftzellstoff (430 ppm Ca, 160 ppm Mg, < 1 ppm Mn), Kappazahl 1,9, Weißgrad [%ISO] 84,8.

Tabelle 3:

Versuch	1	2	3	4	5	6
TTHMP		0,05		0,05		0,05
Peroxid-[Gew.-%]	1,5	1,3	1,5	1,3	1,5	1,3
MgSO <sub>4</sub> -[Gew.-%]	-	-	0,05	0,05	0,10	0,10
Weißgrad [% ISO]	88,2	89,4	87,4	89,6	86,2	88,3

**[0035]** Aus Tabelle 3 geht hervor, daß 0,05 Gew.-% TTHMP, eingesetzt als 30 Gew.-%ige Wirksubstanzlösung, selbst bei der Reduktion von Wasserstoffperoxid um 0,2% bessere Weißgrade als Vergleichsversuche ohne TTHMP ergeben.



Beispiel 5:Bleiche von Baumwolltrikot

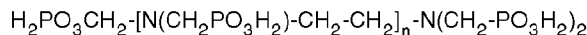
5 **[0036]** Ein nicht vorbehandeltes Baumwolltrikot wurde mit einer Lösung aus 0,2 g/l Bittersalz, 40 ml/l Wasserstoffperoxid 35 Gew.-%, 15 g/l Natronlauge 50 Gew.-%, 5 g/l Felosan JET® und 2 g/l TTHMP-Lösung aus Beispiel 1 foulardiert (90 Gew.-% Flottenaufnahme) und für 20 Stunden bei Raumtemperatur verweilt. Der Weißgrad nach Berger stieg von 15 auf 68, das Restperoxid betrug 27 Gew.-%. Ohne Zusatz von TTHMP betrug der Weißgrad nur 63 und das Restperoxid 2 Gew.-%.

Beispiel 6:Alkalisches Abkochen von Baumwolltrikot

15 **[0037]** Ein nicht vorbehandeltes Baumwolltrikot wurde mit einer Lösung aus 30 g/l Natronlauge 50 Gew.-%, 2 g/l Cotoblanco® TAA und 4 g/l TTHMP-Lösung aus Beispiel 1 für 30 Minuten bei 98°C und einem Flottenverhältnis von 1:10 behandelt. Calcium reduzierte sich von 530 auf 270 ppm, Magnesium von 220 auf 130 ppm und Eisen von 38 auf 26 ppm. Der Vergleichsversuch ohne Zusatz von TTHMP ergab 480 ppm Calcium, 190 ppm Magnesium und 35 ppm Eisen.

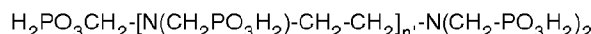
**Patentansprüche**

1. Wäßrige Lösung, enthaltend Salze von Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I



mit  $n = 3, 4$  und/oder  $5$  mit einem Wirkstoffgehalt, bezogen auf freie Phosphonsäure von wenigstens 25 Gew.-%, erhältlich durch partielle Neutralisation wenigstens einer Phosphonsäuregruppe pro Molekül.

2. Wäßrige Lösung, enthaltend Gemische von freien Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I oder der allgemeinen Formel II



mit einem Wirkstoffgehalt, bezogen auf freie Phosphonsäure von wenigstens 25 Gew.-%, mit  $n$  und  $n' = 1, 2, 3, 4$  und/oder  $5$  umfassend wenigstens zwei Phosphonsäuren der Formel I mit  $n \neq n'$  mit einem Wirkstoffgehalt, bezogen auf den Komplexbildneranteil von wenigstens 25 Gew.-%.

3. Wäßrige Lösungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $n = 3$  oder  $4$  ist.

4. Wäßrige Lösungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einem Wirkstoffgehalt von wenigstens 30 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-%.

5. Wäßrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 1 Wasserstoffatom der Phosphonsäure durch ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Aminion ersetzt ist.

6. Wäßrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäure der allgemeinen Formel I Triäthylentetraminhexa(methylenphosphonsäure) ist.

7. Wäßrige Lösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäuren der allgemeinen Formel I und/oder II in Kombination mit weiteren Komplexbildnern vorliegen.

8. Wäßrige Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch Diäthylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) und Triäthylentetraminhexa(methylenphosphonsäure) umfaßt.



9. Wäßrige Lösung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) zu Triethylentetraminhexa(methylenphosphonsäure) im Bereich von 1:1 und 5:1 liegt.

5 10. Verwendung von wäßrigen Lösungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Peroxidbleiche von Kraftzellstoffen sowie nativen Fasermaterialien in der Textilbleiche, wobei als Stabilisator Aminophosphonsäuren mit mindestens 6 Phosphonatgruppen eingesetzt werden.

10 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Komplexbildner, berechnet auf den Gehalt an freien Phosphonsäuren, in einer Menge von 0,002 bis 0,20 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf die trockene Faserstoffmenge einsetzt.

15 12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Peroxidverbindung Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die trockene Faserstoffmenge, einsetzt.

13. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bleiche bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 14, insbesondere 9 bis 13 durchführt.

20 14. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bleiche bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C, insbesondere im Bereich von 70 bis 120°C durchführt.

25 15. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Faserstoff in Suspension ein Magnesiumsalz zusetzt, das die Menge an Magnesiumionen um 0 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere um 0,01 bis 0,2 Gew.-% erhöht.

16. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Peroxidaktivatoren bleicht.

30 17. Verwendung von wäßrigen Lösungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Entmineralisierung von cellulosischem Fasermaterial, wobei man als Komplexbildner Aminophosphonsäuren mit wenigstens 6 Phosphonatgruppen einsetzt.

35 18. Verwendung von wäßrigen Lösungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Entmineralisierung von cellulosischem Fasermaterial, wobei man als Komplexbildner Phosphonsäuren gemäß der allgemeinen Formeln I und/oder II einsetzt.

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 12 1341

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	EP 0 125 766 A (ALBRIGHT & WILSON) 21. November 1984 (1984-11-21) * Seite 1, Absatz 1 - Seite 5, Absatz 4 * * Seite 6, Absatz 3 * * Ansprüche 1-18 * ---	1-6, 17, 18	C11D3/36 D06L3/02 C11D3/39
D,A	DE 195 28 843 A (CHT R BEITLICH GMBH) 6. Februar 1997 (1997-02-06) * Seite 4, Zeile 29-34 * * Ansprüche 1, 2, 17, 19, 22, 23 * ---	1-3, 6-8, 10-18	
A	EP 0 369 711 A (ALBRIGHT & WILSON) 23. Mai 1990 (1990-05-23) * Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile 3 * * Ansprüche *	1-3, 10-18	
A	EP 0 009 839 A (UNILEVER NV ; UNILEVER LTD (NL)) 16. April 1980 (1980-04-16) * Seite 3, Zeile 13 - Seite 4, Zeile 5 * * Beispiel 20 * * Ansprüche 1-8 * ---	1-3, 5-8, 10	
A	EP 0 700 874 A (MONSANTO EUROPE SA) 13. März 1996 (1996-03-13) * Seite 3, Zeile 1-21 * * Ansprüche 1-3 * ---	1, 3, 4, 6	C11D D06L
A	WO 96 02624 A (SO SAFE SPECIALTY PRODUCTS PTY ; HUNTER MICHAEL JEFFREY (AU)) 1. Februar 1996 (1996-02-01) * Seite 24, Zeile 30 - Seite 27, Zeile 29 * * Beispiel 7 * -----	1-3, 5-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		15. Dezember 1999	
		Prüfer	
		Bertran Nadal, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP FORM 1503 03 82 (P44C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 1341

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0125766 A	21-11-1984	AT 46515 T	15-10-1989
		AU 577281 B	22-09-1988
		AU 2602384 A	27-09-1984
		CA 1231963 A	26-01-1988
		ES 530963 A	01-07-1985
		FI 841109 A,B,	24-09-1984
		GB 2138424 A,B	24-10-1984
		JP 1777758 C	28-07-1993
		JP 4066240 B	22-10-1992
		JP 59181288 A	15-10-1984
		NO 841111 A	24-09-1984
		ZA 8402073 A	31-10-1984
DE 19528843 A	06-02-1997	CA 2228636 A	20-02-1997
		WO 9706303 A	20-02-1997
		EP 0842321 A	20-05-1998
EP 0369711 A	23-05-1990	AT 102668 T	15-03-1994
		CA 2002904 A	11-05-1990
		DE 68913659 D	14-04-1994
		FI 92045 B	15-06-1994
		GB 2226341 A,B	27-06-1990
		NO 177903 B	04-09-1995
EP 0009839 A	16-04-1980	AU 526751 B	27-01-1983
		AU 5122779 A	03-04-1980
		BR 7906153 A	15-07-1980
		CA 1106574 A	11-08-1981
		ES 484491 A	01-11-1980
		JP 1267573 C	10-06-1985
		JP 55047208 A	03-04-1980
		JP 59045601 B	07-11-1984
		US 4304762 A	08-12-1981
		ZA 7905125 A	27-05-1981
EP 0700874 A	13-03-1996	US 5606106 A	25-02-1997
WO 9602624 A	01-02-1996	AU 2917595 A	16-02-1996

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts. Nr. 12/82